

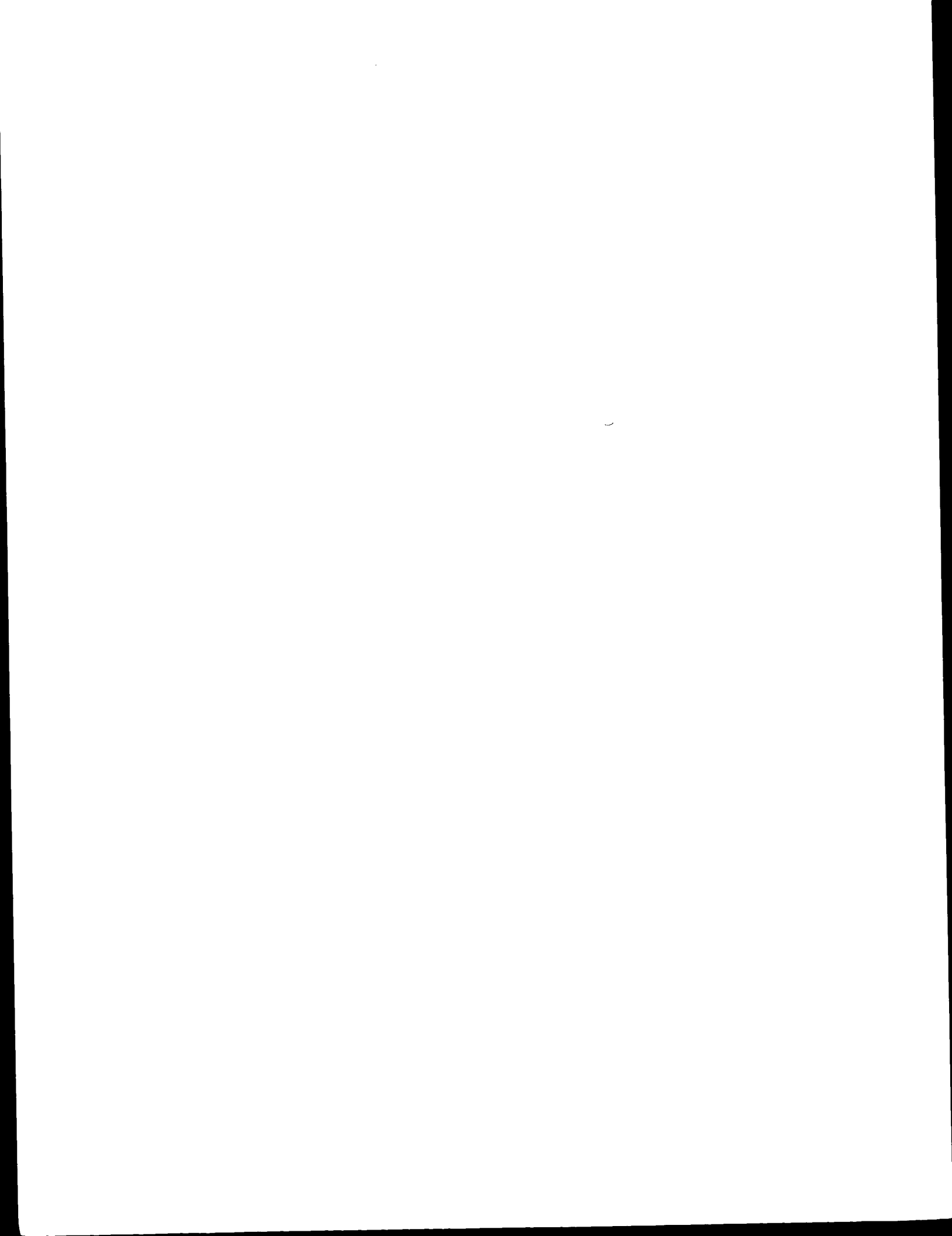
Methods for producing a structured metal layer

Patent Number: ☐ US2002008265
Publication date: 2002-01-24
Inventor(s): BEITEL GERHARD (DE); HARTNER WALTER (DE); SANGER ANNETTE (DE)
Applicant(s):
Requested Patent: ☐ EP1111083, A3
Application Number: US20000734467 20001211
Priority Number(s): DE19991059711 19991210
IPC Classification: H01L29/76; H01L27/108
EC Classification: H01L21/02B3C, H01L21/321P2
Equivalents: ☐ DE19959711

Abstract

The invention provides methods which can be used to structure even precious metal electrodes with conventional CMP steps, in particular with the aid of conventional slurries such as are already used to structure non-precious metals. Owing to the formation of an alloy, the chemically active components of the slurry are capable of attacking the additive to the precious metal in the alloy, as a result of which the surface of the alloy layer is roughened and the mechanical removal of the precious metal is increased

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



(19)  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 111 083 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(51) Int Cl.7: **C23C 14/02**, C23C 14/16,
C23C 14/58

(21) Anmeldenummer: 00126982.8

(22) Anmeldetag: 08.12.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 10.12.1999 DE 19959711

(71) Anmelder: **Infineon Technologies AG**
81669 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Beitel, Gerhard, Dr.**
80335 München (DE)
• **Sänger, Annette, Dr.**
01099 Dresden (DE)
• **Hartner, Walter**
81829 München (DE)

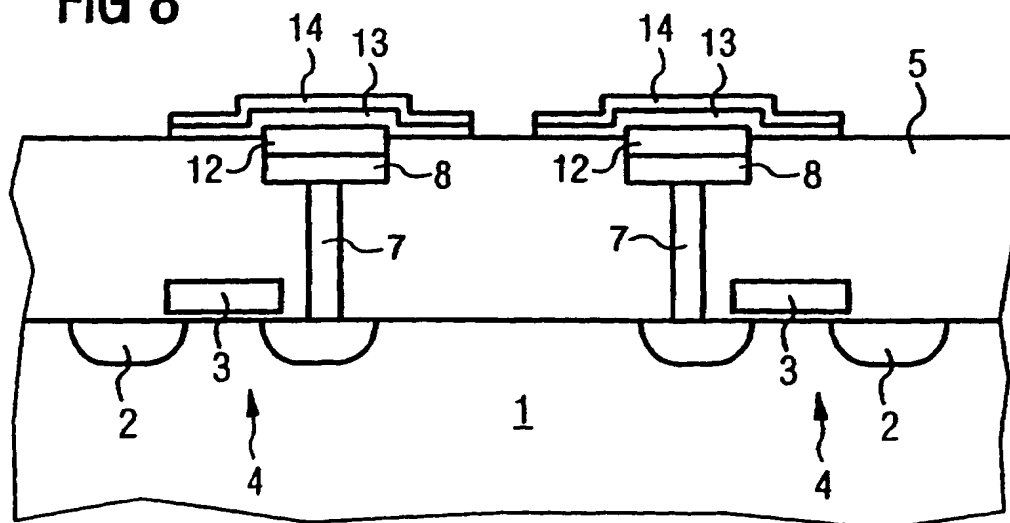
(74) Vertreter: **Ginzel, Christian et al**
Zimmermann & Partner,
Postfach 33 09 20
80069 München (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Metallschicht**

(57) Die Erfindung stellt Verfahren bereit, mit denen auch Edelmetallelektroden mittels herkömmlicher CMP-Schritte, insbesondere mit Hilfe herkömmlicher Slurries, wie sie für die Strukturierung von unedlen Metallen bereits verwendet werden, strukturiert werden

können. Durch die Bildung einer Legierung sind die chemisch aktiven Komponenten der Slurry in der Lage, den Zusatz zu dem Edelmetall in der Legierung angreifen, wodurch sich die Oberfläche der Legierungsschicht aufraut und der mechanische Abtrag des Edelmetalls erhöht wird.

FIG 8



EP 1 111 083 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Metallschicht, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für einen Speicherkondensator einer integrierten Speicheranordnung.

[0002] Um die in einem Speicherkondensator einer Speicherzelle gespeicherte Ladung reproduzierbar auslesen zu können, sollte die Kapazität des Speicherkondensators mindestens einen Wert von etwa 30 fF besitzen. Gleichzeitig mußte und muß die laterale Ausdehnung des Kondensators ständig verkleinert werden, um eine Erhöhung der Speicherdichte erzielen zu können. Diese an sich gegenläufigen Anforderungen an den Kondensator der Speicherzelle führten und führen zu einer immer komplexeren Strukturierung des Kondensators ("Trench-Kondensatoren", "Stack-Kondensatoren", "Kronen-Kondensatoren"), um trotz kleiner werdender lateraler Ausdehnung des Kondensators eine ausreichende Kondensatorfläche bereitstellen zu können. Dementsprechend wird jedoch die Herstellung des Kondensators immer aufwendiger und damit immer teurer.

[0003] Ein weiterer Weg, eine ausreichende Kapazität des Kondensators zu gewährleisten, liegt in der Verwendung anderer Materialien zwischen den Kondensatorelektroden. In letzter Zeit werden daher anstatt des herkömmlichen Siliziumoxids/ Siliziumnitrids neue Materialien, insbesondere hoch- ϵ Paraelektrika und Ferroelektrika, zwischen den Kondensatorelektroden einer Speicherzelle verwendet. Diese neuen Materialien besitzen eine deutlich höhere relative Dielektrizitätskonstante (> 20) als das herkömmliche Siliziumoxid/Siliziumnitrid (< 8). Daher kann durch den Einsatz dieser Materialien, bei gleicher Kapazität und gleicher lateraler Ausdehnung der Speicherzelle, die benötigte Kondensatorfläche und damit die benötigte Komplexität der Strukturierung des Kondensators deutlich vermindert werden. Beispielsweise kommen Bariumstrontiumtitanat (BST, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$), Bleizirkonattitanat (PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) bzw. Lanthan-dotiertes Bleizirkonattitanat oder Strontiumwismuttantalat (SBT, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) zum Einsatz.

[0004] Neben herkömmlichen DRAM-Speicherbausteinen werden in Zukunft auch ferroelektrische Speicheranordnungen, sogenannte FRAM's, eine wichtige Rolle spielen. Ferroelektrische Speicheranordnungen besitzen gegenüber herkömmlichen Speicheranordnungen, wie beispielsweise DRAMs und SRAMs, den Vorteil, daß die gespeicherte Information auch bei einer Unterbrechung der Spannungs- bzw. Stromversorgung nicht verloren geht sondern gespeichert bleibt. Diese Nichtflüchtigkeit ferroelektrischer Speicheranordnungen beruht auf der Tatsache, daß bei ferroelektrischen Materialien die durch ein äußeres elektrisches Feld eingeprägte Polarisierung auch nach Abschalten des äußeren elektrischen Feldes im wesentlichen beibehalten

wird. Auch für ferroelektrische Speicheranordnungen kommen die bereits genannten neuen Materialien wie Bleizirkonattitanat (PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) bzw. Lanthan-dotiertes Bleizirkonattitanat oder Strontiumwismuttantalat (SBT, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) zum Einsatz.

[0005] Leider bedingt die Verwendung der neuen Paraelektrika bzw. Ferroelektrika auch die Verwendung neuer Elektrodenmaterialien. Die neuen Paraelektrika bzw. Ferroelektrika werden üblicherweise auf bereits vorhandenen Elektroden (untere Elektrode) abgeschieden. Die Prozessierung erfolgt unter hohen Temperaturen, bei denen die Materialien, aus denen normalerweise die Kondensatorelektroden bestehen, so z.B. dotiertes Polysilizium, leicht oxidiert werden und ihre elektrisch leitenden Eigenschaften verlieren, was zum Ausfall der Speicherzelle führen würde.

[0006] Wegen ihrer guten Oxidationsbeständigkeit und/oder der Ausbildung elektrisch leitfähiger Oxide gelten 4d und 5d Übergangsmetalle, insbesondere Edelmetalle wie Ru, Rh, Pd, Os, Ir und insbesondere Pt, als aussichtsreiche Kandidaten, die dotiertes Silizium/Polysilizium als Elektrodenmaterial ersetzen könnten.

[0007] Leider hat sich herausgestellt, daß die oben genannten, in integrierten Schaltungen neu eingesetzten Elektrodenmaterialien zu einer Klasse von Materialien gehören, die sich nur schwer strukturieren lassen. Beispielsweise gehören diese Materialien zu den chemisch nur schwer oder gar nicht ätzbaren Materialien, bei denen der Ätzabtrag, auch bei der Verwendung "reaktiver" Gase, überwiegend oder fast ausschließlich auf dem physikalischen Anteil der Ätzung beruht. Darüber hinaus erweisen sich diese Materialien auch bei der Verwendung von sogenannten CMP-Verfahren (chemical mechanical polishing) als äußerst widerstandsfähig.

[0008] Bei herkömmlichen Polierverfahren wird auf das zu polierende Substrat eine Polierlösung, eine sogenannte "Slurry", aufgebracht, welche abrasive Partikel enthält. Während des eigentlichen Poliervorgangs wird dann ein sogenanntes "Pad" gegen die Oberfläche des Substrats gedrückt und Pad und Substrat relativ zueinander bewegt. Durch den von dem Pad ausgeübten Druck werden die abrasiven Partikel gegen die Oberfläche des Substrats gedrückt, und durch die relative Bewegung von Pad und Substrat kommt es zu einem Abtrag von Material von der Oberfläche des Substrats. In der Regel hängt dabei die Geschwindigkeit des Abtrags von dem ausgeübten Druck, der relativen Geschwindigkeit und den ausgewählten abrasiven Teilchen ab. Um die Geschwindigkeit des Abtrags zu erhöhen bzw. nur ganz spezifische Materialien von der Oberfläche zu entfernen, können der Slurry chemische Komponenten hinzugegeben werden, die mit dem Material der Substratoberfläche bzw. mit einem bestimmten Material auf der Oberfläche reagieren. So werden beispielsweise bei der Erzeugung von Verdrahtungsebenen der Slurry Komponenten beigefügt, die mit dem Aluminium auf der Oberfläche reagieren. Als Ergebnis eines derartigen CMP-

Schrittes erhält man eine Aluminiumverdrahtung, bei der Aluminiumstrukturen mit den Isolationsstrukturen eine ebene Oberflächen bilden. So können auf einfache und kostengünstige Weise Aluminiumleiterbahnen erzeugt werden (Damascene-Technik).

[0009] Bei den neuen Elektrodenmaterialien ist aufgrund der Inertheit der Materialien die mechanische Komponente eines CMP-Schrittes, d.h. die mechanische Wirkung der abrasiven Partikel, sehr wichtig, um die Materialien von einer Substratoberfläche zu entfernen. Dementsprechend können diese Materialien nur mit einer sehr geringen Abtragsrate von der Substratoberfläche entfernt werden. Darüber hinaus erhöht sich die Gefahr von Kratzerbildungen, welche einen Chip unbrauchbar machen können. Versuche mit sehr aggressiven chemischen Komponenten in der Slurry führten andererseits nicht zu den gewünschten Ergebnissen.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht anzugeben, das es ermöglicht, auch Edelmetallelektroden zu strukturieren, und das die Nachteile der herkömmlichen Verfahren mindert bzw. vermeidet. Diese Aufgabe wird von dem Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht gemäß des unabhängigen Patentanspruchs 1 sowie des unabhängigen Patentanspruchs 8 gelöst. Die so hergestellten strukturierten Schichten werden vorzugsweise als Elektroden in Speicherzellen eingesetzt. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen, Ausgestaltungen und Aspekte der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen, der Beschreibung und den beiliegenden Zeichnungen.

[0011] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht mit den folgenden Schritten bereitgestellt:

- a) ein vorstrukturiertes Substrat wird bereitgestellt;
- b) ein Edelmetall und ein Donormaterial, welches einen Zusatz enthält, der kein Edelmetall ist, werden in zwei oder mehr Schichten auf das vorstrukturierte Substrat aufgebracht;
- c) die Schichten werden einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen etwa 400 °C und etwa 800 °C unterworfen, so daß der Zusatz in das Edelmetall diffundiert und eine Legierungsschicht entsteht; und
- d) die Legierungsschicht wird chemisch-mechanisch poliert.

[0012] Weiterhin wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht mit den folgenden Schritten bereitgestellt:

- a) ein vorstrukturiertes Substrat wird bereitgestellt;

b) ein Edelmetall und ein Zusatz, der kein Edelmetall ist, werden gleichzeitig mit einem PVD-Verfahren auf das vorstrukturierte Substrat aufgebracht; so daß eine Legierungsschicht entsteht; und

c) die Legierungsschicht wird chemisch-mechanisch poliert.

[0013] Die erfindungsgemäßen Verfahren besitzen den Vorteil, daß auch Edelmetallelektroden mittels herkömmlicher CMP-Schritte, insbesondere mit Hilfe herkömmlicher Slurries, wie sie für die Strukturierung von unedlen Metallen bereits verwendet werden, strukturiert werden können. Ohne sich einschränken zu wollen sind die Erfinder der Auffassung, daß sich dies dadurch erklären läßt, daß die chemisch aktiven Komponenten der Slurry den Zusatz zu dem Edelmetall in der Legierung angreifen, wodurch sich die Oberfläche der Legierungsschicht aufräut und dadurch der chemisch-mechanische Abtrag des Edelmetalls erhöht wird. Jedoch bleiben die gute elektrische Leitfähigkeit und die Inertheit, insbesondere hinsichtlich Gasphasen CVD-Prozessen mit anschließenden Wärmebehandlungen, der ursprünglichen Edelmetallschicht bei der so gebildeten Legierungsschicht im wesentlichen erhalten. Erfindungsgemäß wird eine somit eine Elektrode geschaffen, welche eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit aufweist. Darüber hinaus ist die Elektrode bei Gasphasen CVD-Abscheidungen und anschließenden Wärmebehandlungen (Annealprozessen) weitestgehend inert. Das Verhalten der Elektroden bei naßchemischen Polier- und Strukturierungsvorgängen ist jedoch durch die erfindungsgemäße Modifikation derart verändert, daß die Elektroden mit herkömmlichen Slurries behandelbar sind.

[0014] Bevorzugt umfaßt das Donormaterial im wesentlichen nur den Zusatz. So kann beispielsweise eine reine Titanschicht auf einer Platinschicht erzeugt werden. Durch die anschließende Wärmebehandlung diffundiert das Titan in das Platin, so daß eine Platin/Titan Legierung entsteht. Als Donormaterial kann jedoch auch Titanoxidschicht (TiO_x) verwendet werden. Durch die anschließende Wärmebehandlung diffundiert nur das Titan in das Platin, so daß einerseits eine Platin/Titan Legierung entsteht andererseits eine Titanoxidschicht mit einer anderen stöchiometrischen Zusammensetzung auf der Legierungsschicht zurückbleibt. Diese Titanoxidschicht wird durch zusätzlich Ätzschritt, beispielsweise mit HF oder HCL, von der Legierungsschicht entfernt.

[0015] Bevorzugte Edelmetalle, die in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Verwendung finden, sind die Edelmetalle aus der Nebengruppe 8b des Periodensystems der Elemente sowie Gold(Au). Zur Gruppe 8b gehören Osmium(Os), Iridium(Ir) und Platin(Pt), wobei Ir und Pt besonders bevorzugt sind.

[0016] Der Zusatz, der kein Edelmetall ist, kann bevorzugt ausgewählt werden aus Ti, Ta, W, Bi, Ir, Ru und/

oder Pd.

[0017] Das Donormaterial, das den Zusatz enthält, kann bevorzugt ausgewählt werden aus Ti, TiN, Ta, TaN, W, WN, Bi, BiO_x, IrO_x, IrHfO_x, RuO_x, und/oder PdO_x.

[0018] Als besonders wirksam und gut handhabbar hat sich erwiesen, wenn der Nichtedelmetallanteil in der Legierungsschicht zwischen etwa 5 und etwa 30 Atom-% beträgt.

[0019] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Legierungsschicht aus mehreren Schichten erzeugt. Es ist sowohl die Schichtenabfolge Edelmetall (EM)/Donormaterial(X) als auch die umgekehrte Abfolge X/EM möglich. Auch Mehrfache der genannten Schichtenabfolgen sind geeignet, beispielsweise EM/X/EM/X, EM/X/EM/X/EM/X etc. sowie X/EM/X/EM, X/EM/X/EM/X/EM etc. Schließlich ergeben sich die erfindungsgemäßen Vorteile auch bei einer Abfolge einer ungeradzahlig Schichtenanzahl, wie beispielsweise X/EM/X, X/EM/X/EM/X etc. und EM/X/EM/X/EM etc.

[0020] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird für das chemisch-mechanische Polieren eine Slurry verwendet, die Wasser, abrasive Partikel und zumindest ein Oxidationsmittel enthält. Insbesondere ist bevorzugt, wenn als abrasiven Partikel Al₂O₃-Partikel oder SiO₂-Partikel verwendet werden und/oder als Oxidationsmittel H₂O₂ verwendet wird. Weiterhin ist bevorzugt, wenn die Slurry zumindest einen Stabilisator vorzugsweise Polyacrylsäure, aufweist.

[0021] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Figuren der Zeichnung näher dargestellt. Es zeigen:

- Fig. 1 - 8 ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht nach einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung im Rahmen der Herstellung einer Speicherzelle,
- Fig. 9 - 12 ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht nach einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung, und
- Fig. 13 - 18 ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht nach einem dritten Ausführungsbeispiel.

[0022] Fig. 1 zeigt ein Siliziumsubstrat 1 mit bereits fertiggestellten Transistoren 4. Die Transistoren bilden mit den noch zu erzeugenden Speicherkondensatoren die Speicherzellen, die der Speicherung der binären Informationen dienen. Die Transistoren 4 weisen jeweils zwei Diffusionsgebiete 2 auf, welche an der Oberfläche des Siliziumsubstrats 1 angeordnet sind. Zwischen den Diffusionsgebieten 2 der Transistoren 4 sind die Kanalzonen angeordnet, die durch das Gateoxid von den Gateelektroden 3 auf der Oberfläche des Siliziumsubstrats 1 getrennt sind. Die Transistoren 4 werden nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt, die

hier nicht näher erläutert werden.

[0023] Auf das Siliziumsubstrat 1 mit den Transistoren 4 wird eine isolierende Schicht 5, beispielsweise eine SiO₂-Schicht aufgebracht. In Abhängigkeit des für die Herstellung der Transistoren 4 verwendeten Verfahrens können auch mehrere isolierende Schichten aufgebracht werden. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 1 gezeigt.

[0024] Anschließend werden durch eine Phototechnik die Kontaktlöcher 6 erzeugt. Diese Kontaktlöcher 6 stellen eine Verbindung zwischen den Transistoren 4 und den noch zu erzeugenden Speicherkondensatoren her. Die Kontaktlöcher 6 werden beispielsweise durch eine anisotrope Ätzung mit fluorhaltigen Gasen erzeugt. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 2 gezeigt.

[0025] Nachfolgend wird ein leitfähiges Material 7, beispielsweise insitu dotiertes Polysilizium, auf die Struktur aufgebracht. Dies kann beispielsweise durch ein CVD-Verfahren geschehen. Durch das Aufbringen des leitfähigen Materials 7 werden die Kontaktlöcher 6 vollständig ausgefüllt und es entsteht eine zusammenhängende leitfähige Schicht auf der isolierenden Schicht 5 (Fig. 3). Anschließend folgt ein CMP-Schritt ("Chemical Mechanical Polishing"), der die zusammenhängende leitfähige Schicht auf der Oberfläche der isolierenden Schicht 5 entfernt und eine ebene Oberfläche erzeugt.

[0026] Im weiteren werden Vertiefungen in der isolierenden Schicht 5 überlappend zu den Kontaktlöchern 6 gebildet. Diese Vertiefungen werden nun mit Barrierematerial 8, beispielsweise Iridiumoxid; bis zu einer vorgegebenen Höhe gefüllt. Dies geschieht in dem das Barrierematerial 8 ganzflächig abgeschieden und nachfolgend eine anisotrope Ätzung durchgeführt wird. Die anisotrope Ätzung wird solange durchgeführt bis die vorgegebene Höhe in den Vertiefungen erreicht ist. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 4 gezeigt.

[0027] Damit ist der erste Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens abgeschlossen. Ein vorstrukturiertes Substrat, auf das nun im folgenden das Edelmetall und/oder das Donormaterial aufgebracht werden kann, wurde bereitgestellt.

[0028] Anschließend wird bei dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Edelmetall, beispielsweise Platin, ganzflächig auf die in Fig. 4 gezeigte Struktur abgeschieden. Die Edelmetallschicht 9, wird durch ein Sputter-Verfahren bei einer Temperatur von etwa 500°C aufgebracht. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 5 gezeigt. Anschließend wird eine Titanschicht 10, als Donormaterial, auf der Edelmetallschicht 9 erzeugt. Dies kann beispielsweise durch ein Sputterverfahren geschehen. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 6 gezeigt.

[0029] Es folgt eine Wärmebehandlung (Temperung) bei einer Temperatur von etwa 700 °C, so daß das Titan der Titanschicht 10 als Zusatz in die Platinschicht 9 diffundiert und eine Legierungsschicht 11 entsteht. Die Dicke der Titanschicht 10 ist dabei so gewählt, daß das

Titan vollständig in die Platinschicht 9 diffundiert, so daß an der Oberfläche der Legierungsschicht 11 im wesentlichen kein Titan zurückbleibt. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 7 gezeigt.

[0030] Anschließend wird ein CMP-Schritt durchgeführt, wobei die Legierungsschicht 11 von der Oberfläche des Substrats entfernt. Nur die Teile der Legierungsschicht 11, die in den Vertiefungen oberhalb der Barrieren 8 angeordnet sind, bleiben zurück. Diese Teile der Legierungsschicht 11 bilden später die unteren Elektroden 12 für die noch zu erzeugenden Kondensatoren der Speicherzellen. Für den CMP-Schritt wird beispielsweise eine Slurry mit 1 bis 5 Gewichts-% abrasiver Al_2O_3 -Partikel und 2 bis 10 Gewichts-% H_2O_2 als Oxidationmittel verwendet. Die Verwendung einer herkömmlichen Slurry ist möglich, da die Eigenschaften der Legierungsschicht durch das eindiffundierte Titan so verändert sind, daß auch mit herkömmlichen Slurries ein chemomechanischer Abtrag erreicht werden kann.

[0031] Nach dem CMP-Schritt wird die isolierenden Schicht 5 durch eine anisotrope Ätzung zurückgeätzt, so daß die Elektroden 12 etwas von der Oberfläche der isolierenden Schicht 5 hervorstehen. Dies erhöht im wesentlichen die Kondensatorfläche des noch zu erzeugenden Speicherkondensators. Es folgt die Erzeugung einer ferroelektrischen Schicht. Ein SBT Film 13 wird mit Hilfe eines CVD Prozesses auf so vorbereitete Substrat abgeschieden. Der CVD Prozeß wird bei einer Substrattemperatur von 385°C und einem Kammerdruck von etwa 1200 Pa durchgeführt. Der Sauerstoffanteil im Gasgemisch beträgt 60%. Dabei wird der SBT Film 13 als amorpher Film abgeschieden. Dementsprechend zeigt der SBT Film 13 im wesentlichen noch keine ferroelektrischen Eigenschaften. Anschließend wird das abgeschiedene, amorphe SBT 13 bei einer Temperatur zwischen 600 bis 750°C für 10 bis 30 min in einer Sauerstoffatmosphäre getempert, wodurch die ferroelektrischen Eigenschaften der SBT 13 erzeugt werden.

[0032] Anschließend wird die obere Elektrode der Speicherkondensatoren ganzflächig abgeschieden. Wiederum werden wegen ihrer guten Oxidationsbeständigkeit und/oder der Ausbildung elektrisch leitfähiger Oxide können 4d und 5d Übergangsmetalle, insbesondere Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) und insbesondere Platin selbst, als Elektrodenmaterial eingesetzt. Die Edelmetallschicht 14, beispielsweise Platin, wird beispielsweise durch ein Sputterverfahren mit einer Sputtertemperatur von etwa 300 bis 550°C aufgebracht. Nach dem Aufbringen der oberen Elektrode wird wiederum eine Temperung durchgeführt, um die Grenzschicht zwischen der ferroelektrischen Schicht 13 und der oberen Elektrode 14 auszuheilen. Die Edelmetallschicht 14 und die ferroelektrische Schicht 13 werden anschließend mit Hilfe eines anisotropen Ätzverfahrens strukturiert, so daß die in Fig. 8 gezeigte Struktur entsteht.

[0033] Damit sind die Speicherzellen im wesentlichen fertiggestellt. Es folgen weitere Schritte zur Isolierung

der einzelnen Speicherzellen und zur Herstellung der Verdrahtung der Speicheranordnung. Die dabei verwendeten Verfahren gehören jedoch zum Stand der Technik, die hier nicht näher erläutert werden.

[0034] Die Figuren 9 bis 12 zeigen ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht nach einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung. Der erste Schritt a) des Verfahrens gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht dabei dem, was in Zusammenhang mit den Figuren 1 bis 4 erläutert wurde, so daß auf eine Wiederholung verzichtet werden kann.

[0035] Auch bei dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Edelmetall, beispielsweise Platin, ganzflächig auf die in Fig. 4 gezeigte Struktur abgeschieden. Die Edelmetallschicht 9, wird durch ein Sputter-Verfahren bei einer Temperatur von etwa 500°C aufgebracht. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 9 gezeigt. Anschließend wird eine Titanoxidschicht 15, als Donormaterial, auf der Edelmetallschicht 9 erzeugt. Dies kann beispielsweise durch ein CVD-Verfahren in geschehen. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 10 gezeigt.

[0036] Es folgt eine Wärmebehandlung (Temperung) bei einer Temperatur von etwa 700°C in einer Sauerstoffatmosphäre, so daß das Titan der Titanoxidschicht 15 als Zusatz in die Platinschicht 9 diffundiert und eine Legierungsschicht 16 entsteht. Ein Teil des Titans diffundiert dabei auch entlang der Korngrenzen innerhalb der Platinschicht 9. Auf dem Weg entlang der Korngrenzen wird das Titan durch den Sauerstoff der Sauerstoffatmosphäre oxidiert, so daß entlang der Korngrenzen auch Titanoxid vorhanden ist. Durch die Wärmebehandlung bleibt eine Titanoxidschicht mit einer anderen stöchiometrischen Zusammensetzung auf der Legierungsschicht zurück. Diese Titanoxidschicht wird durch einen zusätzlichen Ätzschritt, beispielsweise mit HF oder HCL, von der Legierungsschicht 16 entfernt. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 11 gezeigt.

[0037] Anschließend wird wiederum ein CMP-Schritt durchgeführt, wobei die Legierungsschicht 16 von der Oberfläche des Substrats entfernt. Nur die Teile der Legierungsschicht 16, die in den Vertiefungen oberhalb der Barrieren 8 angeordnet sind, bleiben zurück. Diese Teile der Legierungsschicht 16 bilden später die unteren Elektroden 12 für die noch zu erzeugenden Kondensatoren der Speicherzellen. Für den CMP-Schritt wird beispielsweise eine Slurry mit 1 bis 5 Gewichts-% abrasiver Al_2O_3 -Partikel und 2 bis 10 Gewichts-% H_2O_2 als Oxidationmittel verwendet. Die Verwendung einer herkömmlichen Slurry ist möglich, da die Eigenschaften der Legierungsschicht durch das eindiffundierte Titan sowie das Titanoxid so verändert sind, daß auch mit herkömmlichen Slurries ein chemomechanischer Abtrag erreicht werden kann.

[0038] Es folgen wiederum das Zurückätzen der isolierenden Schicht 5, das Aufbringen und Tempern der ferroelektrischen Schicht 13 sowie das Aufbringen der

oberen Elektrode 14 und das Strukturieren der oberen Elektrode 14 und der ferroelektrischen Schicht 13, so daß sich die Figur 12 gezeigte Situation ergibt.

[0039] Die Figuren 13 bis 18 zeigen ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht nach einem dritten Ausführungsbeispiel der Erfindung. Der ersten Schritte des Verfahrens entsprechen dabei dem, was in Zusammenhang mit den Figuren 1 bis 2 erläutert wurde, so daß auf eine Wiederholung verzichtet werden kann.

[0040] Leitfähiges Material 7, beispielsweise insitu dotiertes Polysilizium, wird nun auf die Struktur aufgebracht. Dies kann beispielsweise durch ein CVD-Verfahren geschehen. Durch das Aufbringen des leitfähigen Materials 7 werden die Kontaktlöcher 6 vollständig ausgefüllt und es entsteht eine zusammenhängende leitfähige Schicht auf der isolierenden Schicht 5 (Fig. 13). Anschließend folgt ein CMP-Schritt ("Chemical Mechanical Polishing"), der die zusammenhängende leitfähige Schicht auf der Oberfläche der isolierenden Schicht 5 entfernt und eine ebene Oberfläche erzeugt.

[0041] Im weiteren werden Vertiefungen in der isolierenden Schicht 5 überlappend zu den Kontaktlöchern 6 gebildet. Diese Vertiefungen werden nun mit Barrierematerial 8, beispielsweise Iridiumoxid, bis zu einer vorgegebenen Höhe gefüllt. Dies geschieht in dem das Barrierematerial 8 ganzflächig abgeschieden (Fig. 14) und nachfolgend ein CMP-Schritt durchgeführt wird. Geeignete CMP-Verfahren sind beispielsweise in der Anmeldung beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird. Anschließend wird eine weitere isolierende Schicht 20, beispielsweise SiO_2 , abgeschieden, welche entsprechend der noch zu erzeugenden Elektroden 12 strukturiert wird. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 15 gezeigt.

[0042] Damit ist der erste Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens abgeschlossen. Ein vorstrukturiertes Substrat, auf das nun im folgenden das Edelmetall und/oder das Donormaterial aufgebracht werden kann, wurde bereitgestellt.

[0043] Anschließend wird bei dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Edelmetall, beispielsweise Platin, ganzflächig auf die in Fig. 15 gezeigte Struktur abgeschieden. Die Edelmetallschicht 9, wird durch ein Sputter-Verfahren bei einer Temperatur von etwa 500°C aufgebracht. Anschließend wird eine Titanschicht 10, als Donormaterial, auf der Edelmetallschicht 9 erzeugt. Dies kann beispielsweise durch ein Sputterverfahren geschehen. Die sich daraus ergebende Struktur ist in Fig. 16 gezeigt.

[0044] Es folgt eine Wärmebehandlung (Temperung) bei einer Temperatur von etwa 700°C , so daß das Titan der Titanschicht 10 als Zusatz in die Platinschicht 9 diffundiert und eine Legierungsschicht entsteht. Die Dicke der Titanschicht 10 ist dabei so gewählt, daß das Titan vollständig in die Platinschicht 9 diffundiert, so daß an der Oberfläche der Legierungsschicht im wesentlichen kein Titan zurückbleibt.

[0045] Anschließend wird ein CMP-Schritt durchgeführt, wobei die Legierungsschicht von der Oberfläche des Substrats entfernt. Nur die Teile der Legierungsschicht, die in den Vertiefungen in der isolierenden Schicht 20 oberhalb der Barrieren 8 angeordnet sind, bleiben zurück. Diese Teile der Legierungsschicht bilden später die unteren Elektroden 12 für die noch zu erzeugenden Kondensatoren der Speicherzellen. Für den CMP-Schritt wird beispielsweise eine Slurry mit 1 bis 5 Gewichts-% abrasiver Al_2O_3 -Partikel und 2 bis 10 Gewichts-% H_2O_2 als Oxidationmittel verwendet. Die Verwendung einer herkömmlichen Slurry ist möglich, da die Eigenschaften der Legierungsschicht durch das eindiffundierte Titan so verändert sind, daß auch mit herkömmlichen Slurries ein chemomechanischer Abtrag erreicht werden kann.

[0046] Nach dem CMP-Schritt wird die isolierende Schicht 20 durch eine anisotrope Ätzung zurückgeätzt, so daß die Elektroden 12 etwas von der Oberfläche der isolierenden Schicht 20 hervorstehen. Dies erhöht im weiteren die Kondensatorfläche des noch zu erzeugenden Speicherkondensators. Es folgt wiederum das Aufbringen und Tempern der ferroelektrischen Schicht 13 sowie das Aufbringen der oberen Elektrode 14 und das Strukturieren der oberen Elektrode 14 und der ferroelektrischen Schicht 13, so daß sich die Figur 12 gezeigte Situation ergibt.

30 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht mit den folgenden Schritten:

a) ein vorstrukturiertes Substrat wird bereitgestellt;

b) ein Edelmetall und ein Donormaterial, welches einen Zusatz enthält, der kein Edelmetall ist, werden in zwei oder mehr Schichten auf das vorstrukturierte Substrat aufgebracht;

c) die Schichten werden einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen etwa 400°C und etwa 800°C unterworfen, so daß der Zusatz in das Edelmetall diffundiert und eine Legierungsschicht entsteht; und

d) die Legierungsschicht wird chemisch-mechanisch poliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Donormaterial im wesentlichen nur den Zusatz umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

das Donormaterial vor dem Edelmetall auf das Substrat aufgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
mehrere Schichten des Donormaterials und zumindest eine Schicht des Edelmetalls abwechselnd aufgebracht werden, wobei mit einer Schicht des Donormaterials begonnen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Edelmetall vor dem Donormaterial auf das Substrat aufgebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
mehrere Schichten des Edelmetalls und zumindest eine Schicht des Donormaterials abwechselnd aufgebracht werden, wobei mit einer Schicht des Edelmetalls begonnen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Dicke der Donormaterials so gewählt ist, daß bei der Wärmebehandlung das Donormaterial im wesentlichen vollständig in die Edelmetall diffundiert.
8. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht mit den folgenden Schritten:
 - a) ein vorstrukturiertes Substrat wird bereitgestellt;
 - b) ein Edelmetall und ein Zusatz, der kein Edelmetall ist, werden gleichzeitig mit einem PVD-Verfahren auf das vorstrukturierte Substrat aufgebracht; so daß eine Legierungsschicht entsteht; und
 - c) die Legierungsschicht wird chemisch-mechanisch poliert.
9. Verfahren nach einem der vorherstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß
das Edelmetall ein Element aus der Gruppe 8b des Periodensystems und/oder Au ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Edelmetall aus der Gruppe 8b des Periodensystems Pt und/oder Ir ist.
11. Verfahren nach einem der vorherstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Zusatz Ti, TiO_x , Ta, W, Bi, Ir, IrO_x , Ru und/oder

Pd ist.

12. Verfahren nach einem der vorherstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Donormaterial Ti, TiO_x , TiN, Ta, TaN, W, WN, Bi, BiO_x , IrO_x , $IrHfO_x$, RuO_x und/oder PdO_x ist.
13. Verfahren nach einem der vorherstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
die sich ergebende Schicht zwischen etwa 5 und etwa 30 Atom-% des Donorstoffs enthält.
14. Verfahren nach einem der vorherstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
für das chemisch-mechanische Polieren eine Slurry verwendet wird, die Wasser, abrasive Partikel und zumindest ein Oxidationsmittel enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
als abrasiven Partikel Al_2O_3 -Partikel oder SiO_2 -Partikel verwendet werden.
16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet, daß
als abrasiven Partikel eine Größe von etwa 50 bis 300 nm aufweisen.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß
als Oxidationsmittel H_2O_2 verwendet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Slurry zumindest einen Stabilisator, vorzugsweise Polyacrylsäure, aufweist.

FIG 1

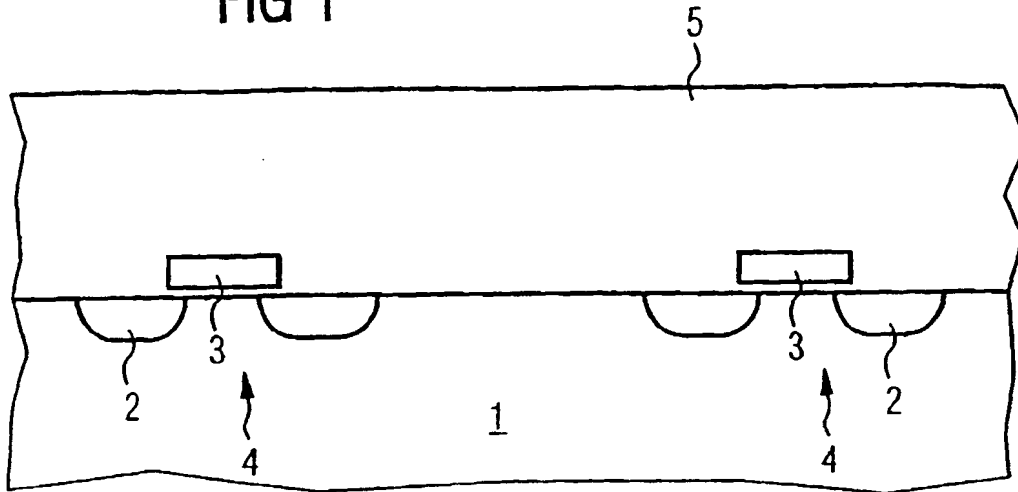


FIG 2

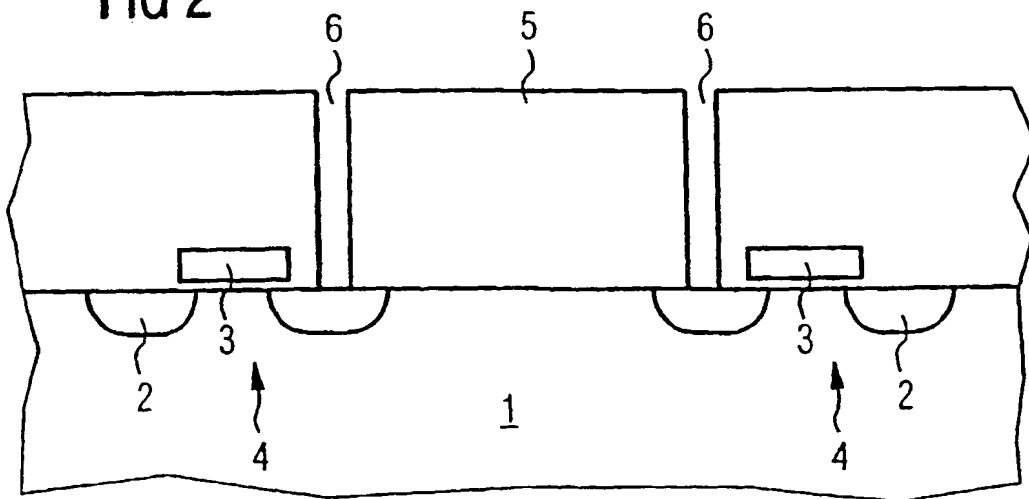


FIG 3

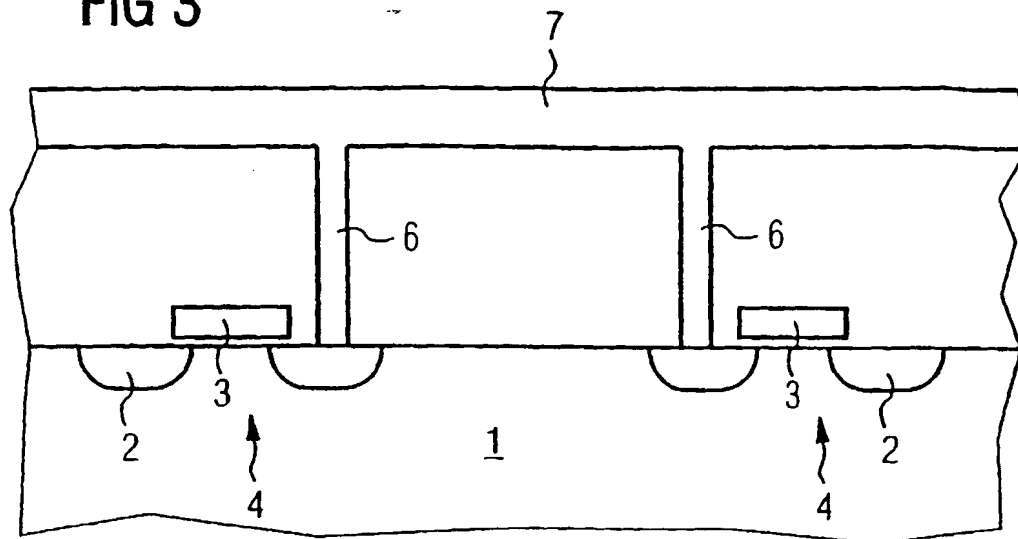


FIG 4

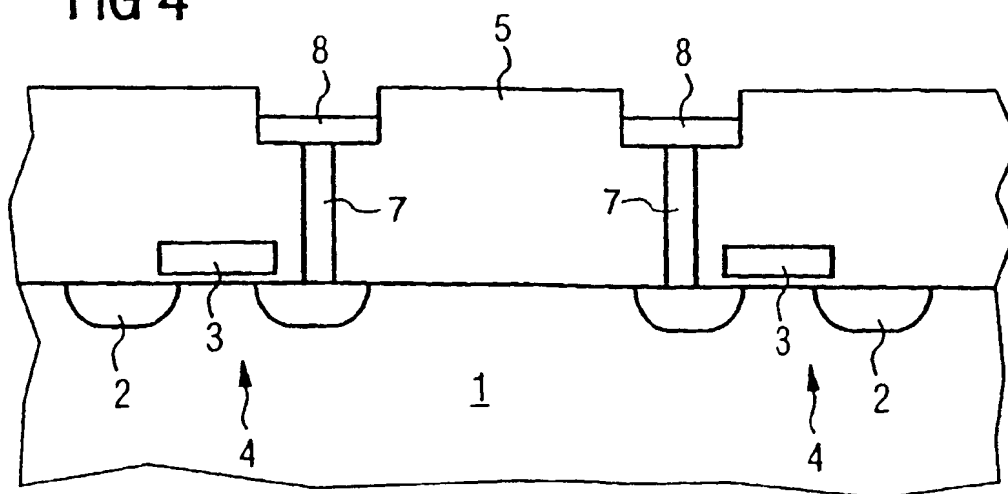


FIG 5

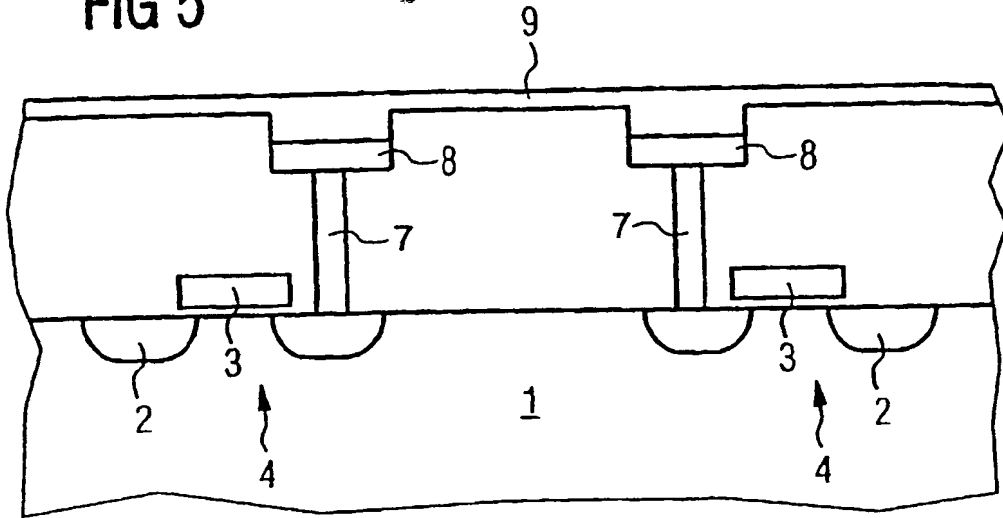


FIG 6

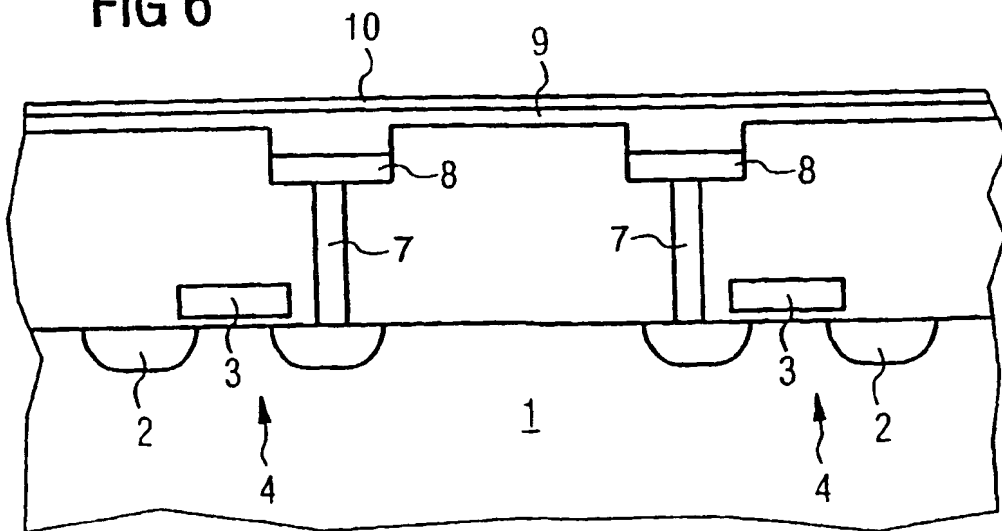


FIG 7

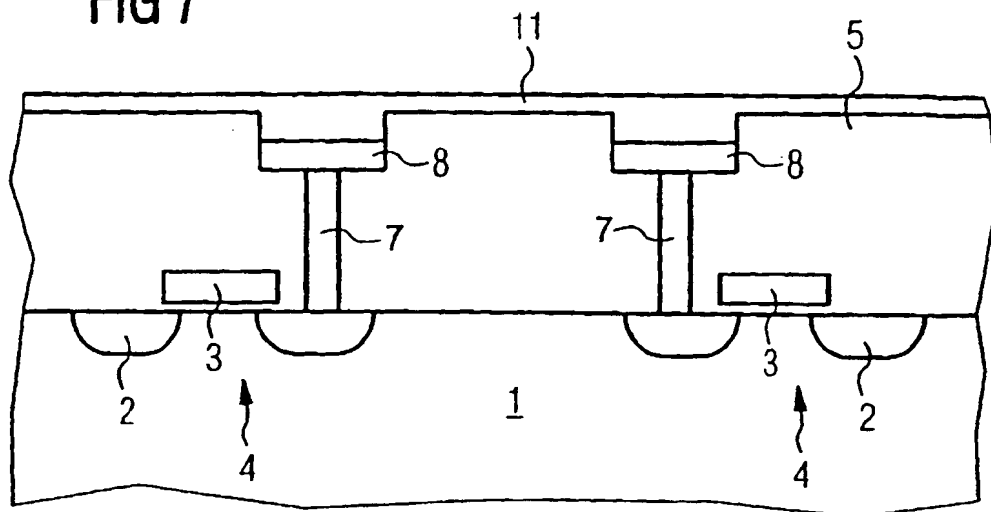


FIG 8

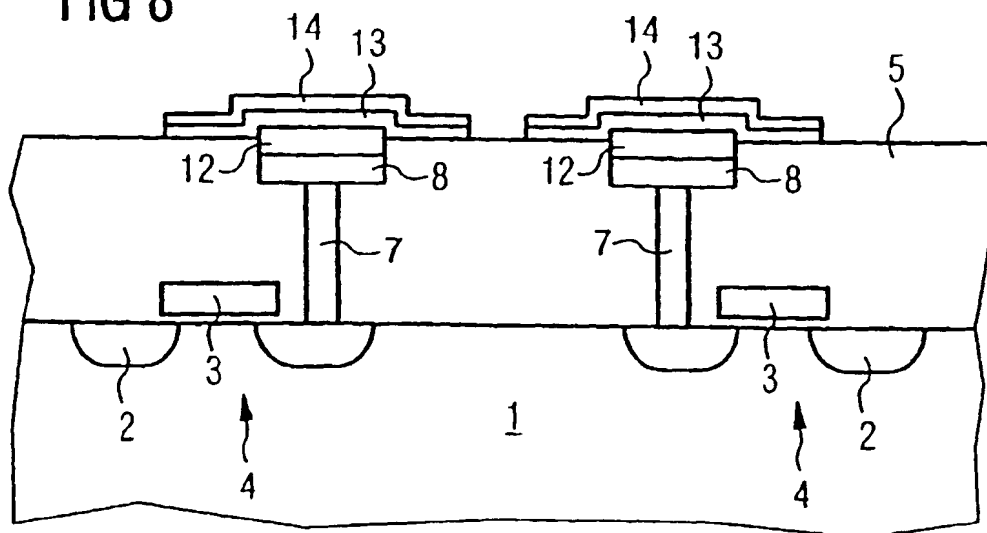


FIG 9

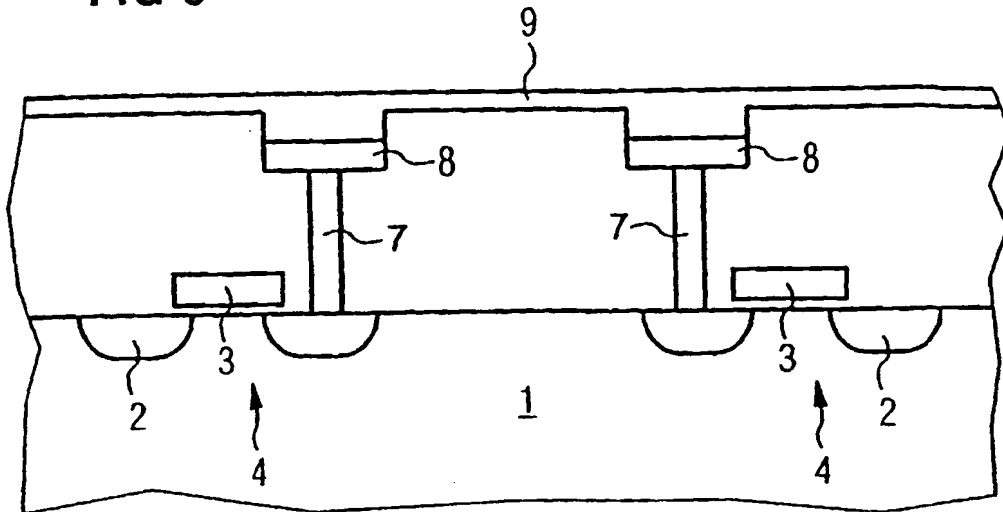


FIG 10

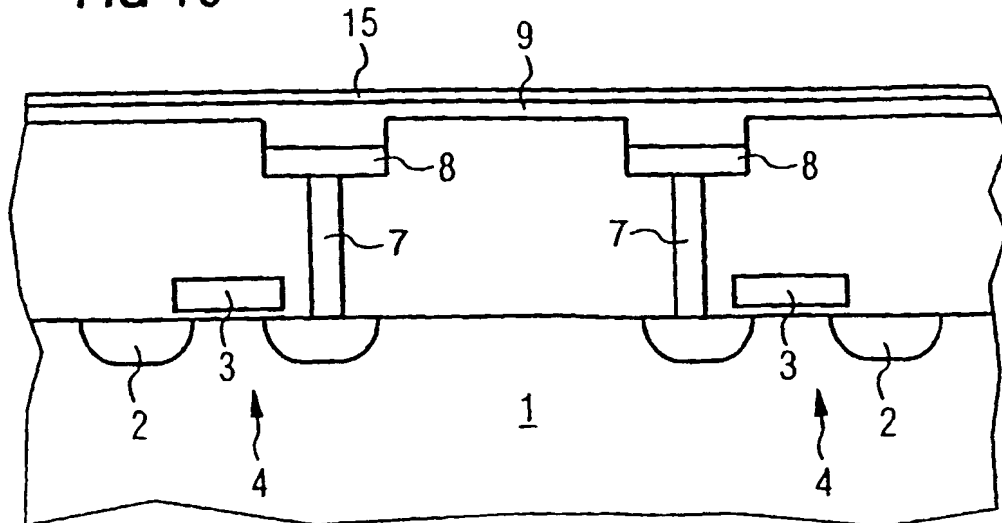


FIG 11

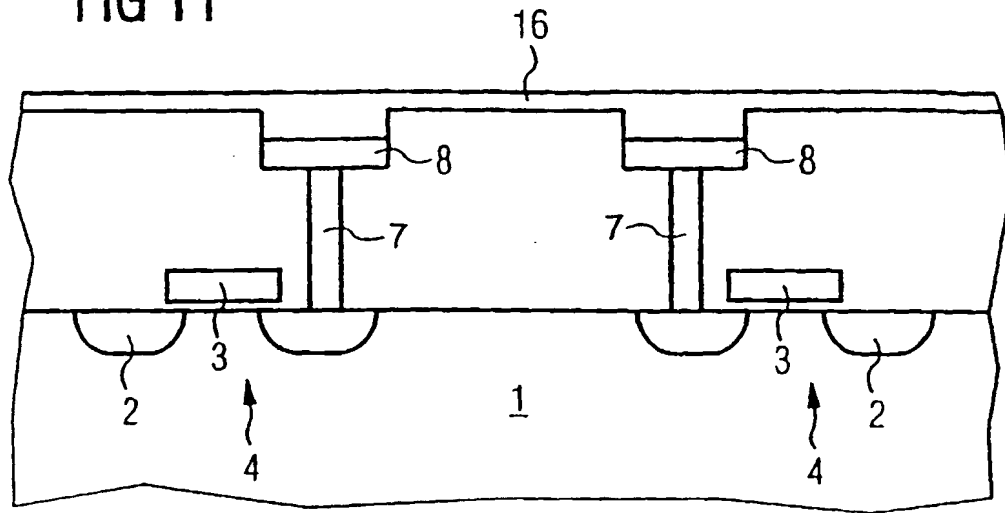


FIG 12

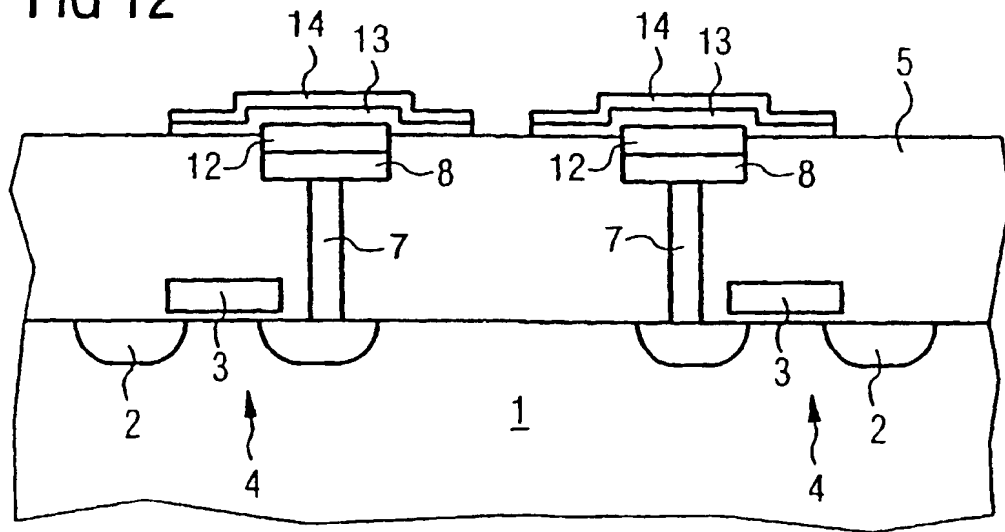


FIG 13

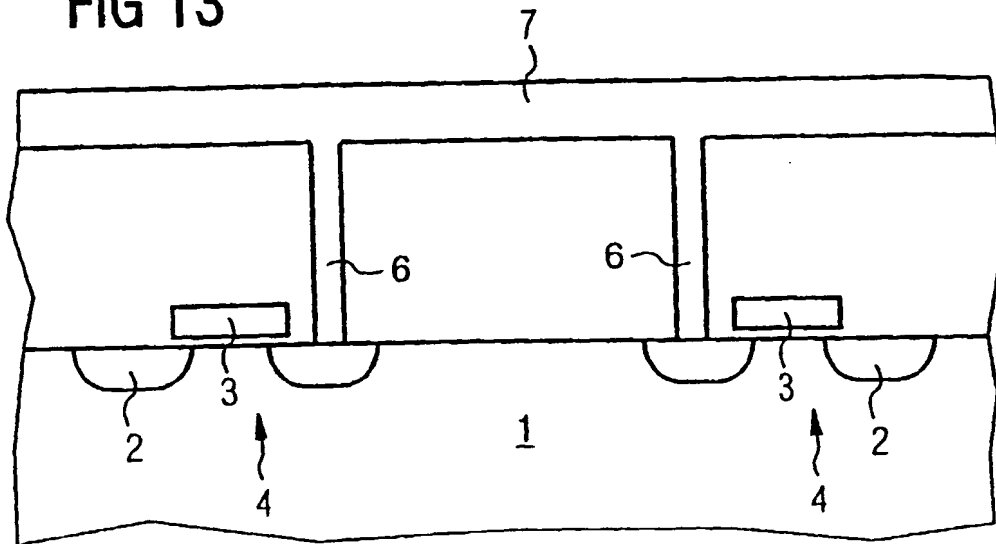


FIG 14

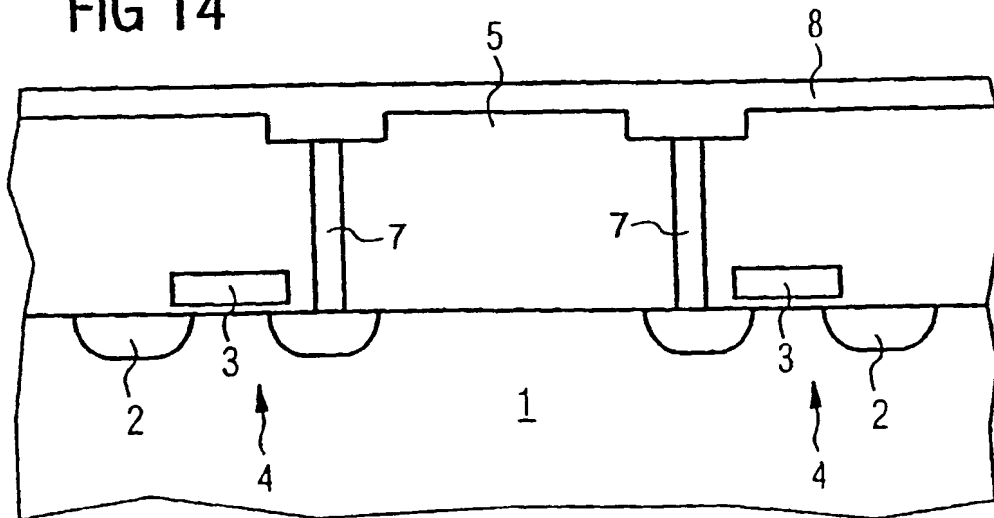


FIG 15

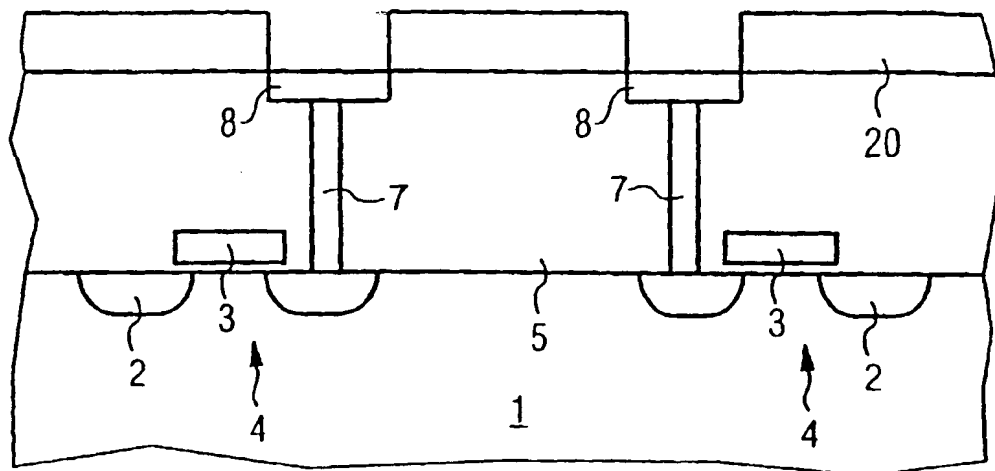


FIG 16

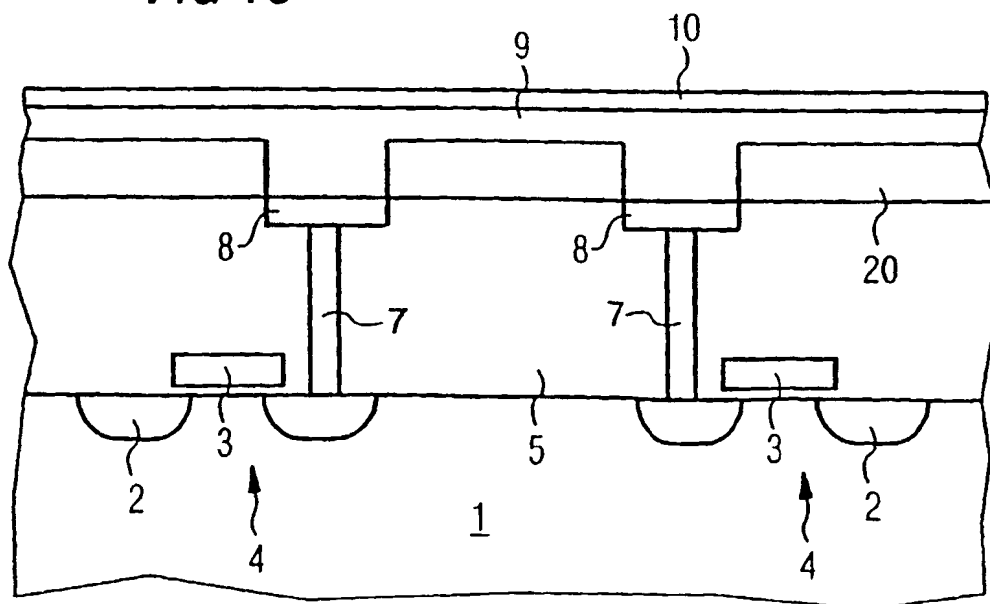


FIG 17

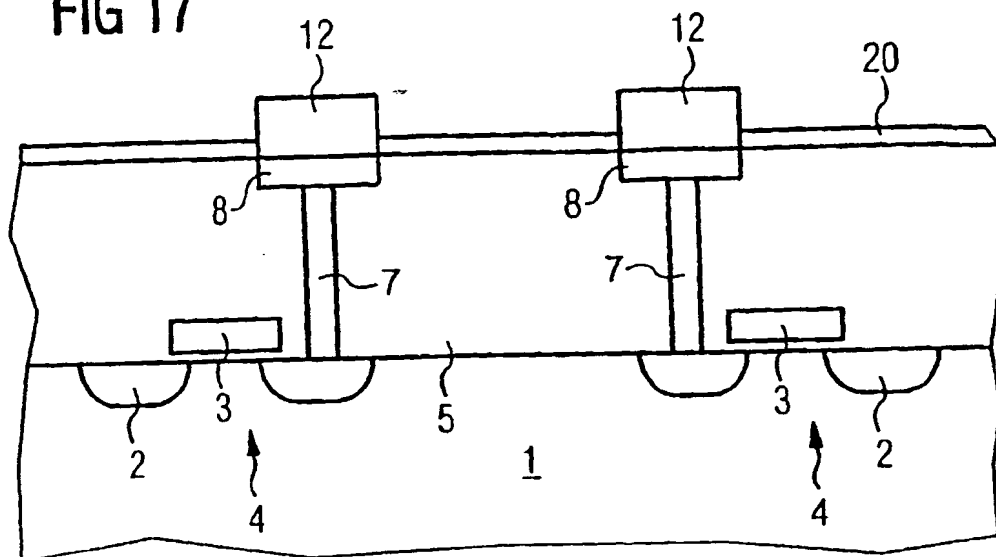
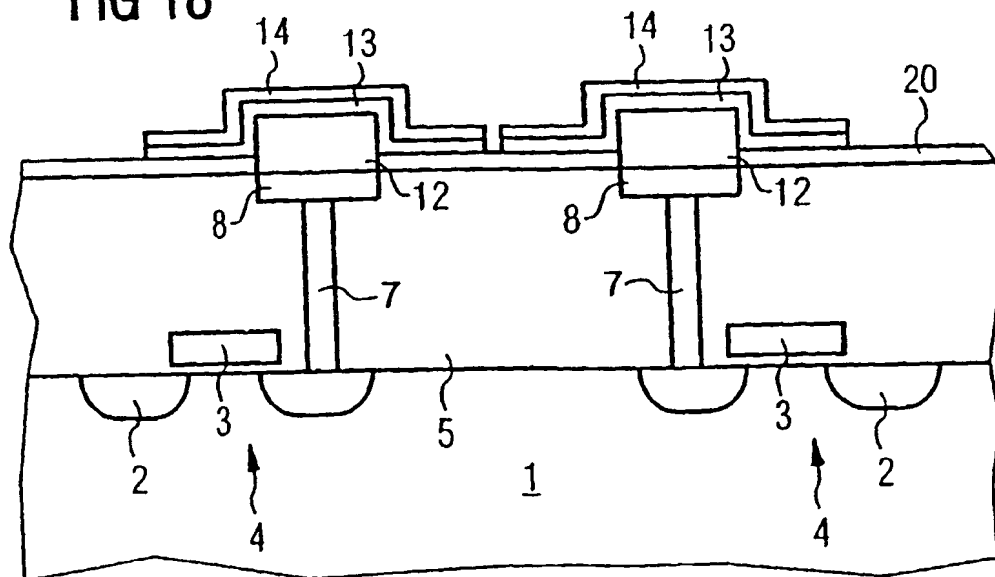


FIG 18



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 111 083 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
02.01.2003 Patentblatt 2003/01

(51) Int Cl.7: **C23C 14/02**, C23C 14/16,
C23C 14/58, H01L 21/02,
H01L 21/321

(43) Veröffentlichungstag A2:
27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(21) Anmeldenummer: 00126982.8

(22) Anmeldetag: 08.12.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Beitel, Gerhard, Dr.**
80335 München (DE)
• **Sänger, Annette, Dr.**
01099 Dresden (DE)
• **Hartner, Walter**
81829 München (DE)

(30) Priorität: 10.12.1999 DE 19959711

(71) Anmelder: **Infineon Technologies AG**
81669 München (DE)

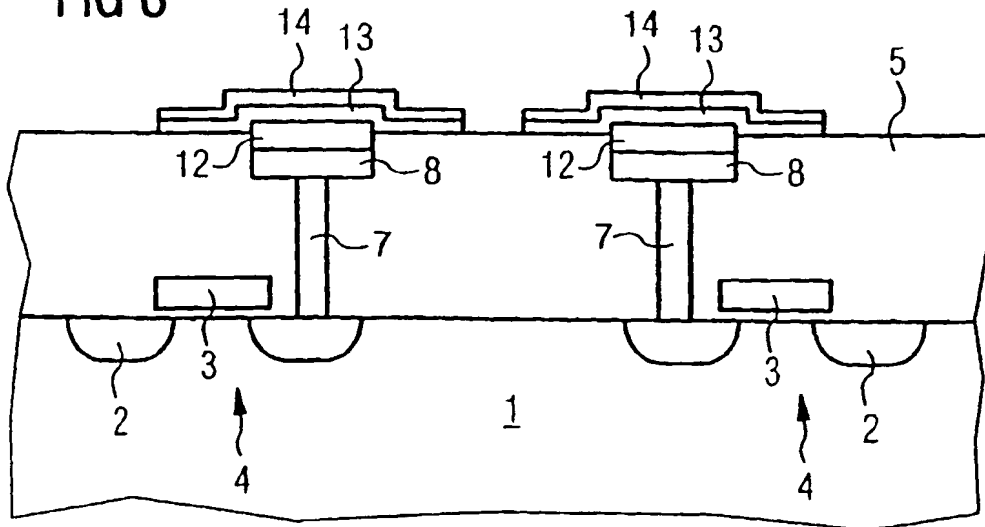
(74) Vertreter: **Ginzel, Christian et al**
Zimmermann & Partner,
Postfach 33 09 20
80069 München (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Metallschicht

(57) Die Erfindung stellt Verfahren bereit, mit denen auch Edelmetallelektroden mittels herkömmlicher CMP-Schritte, insbesondere mit Hilfe herkömmlicher Slurries, wie sie für die Strukturierung von unedlen Metallen bereits verwendet werden, strukturiert werden

können. Durch die Bildung einer Legierung sind die chemisch aktiven Komponenten der Slurry in der Lage, den Zusatz zu dem Edelmetall in der Legierung anzugreifen, wodurch sich die Oberfläche der Legierungsschicht aufräut und der mechanische Abtrag des Edelmetalls erhöht wird.

FIG 8



EP 1 111 083 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 6982

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InLCl.7) |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30. Juli 1999 (1999-07-30) & JP 11 121411 A (MATSUSHITA ELECTRON CORP), 30. April 1999 (1999-04-30) * Zusammenfassung * | 1-18 | C23C14/02 C23C14/16 C23C14/58 H01L21/02 H01L21/321 |
| A | US 5 789 268 A (CHIVUKULA VASANTA ET AL) 4. August 1998 (1998-08-04) * Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 4, Zeile 59; Ansprüche * | 1-18 | |
| A | US 5 714 402 A (CHOI KYEONG KEUN) 3. Februar 1998 (1998-02-03) * Ansprüche * | 1-18 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InLCl.7) |
| | | | H01L |
| Recherchenort MÜNCHEN | | Abschlußdatum der Recherche 30. Oktober 2002 | Prüfer Mauger, J |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund C : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 6982

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-10-2002

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| JP 11121411 | A | 30-04-1999 | KEINE | | |
| US 5789268 | A | 04-08-1998 | US | 5612560 A | 18-03-1997 |
| US 5714402 | A | 03-02-1998 | KR | 200299 B1 | 15-06-1999 |
| | | | CN | 1158498 A ,B | 03-09-1997 |
| | | | DE | 19649670 A1 | 05-06-1997 |
| | | | GB | 2307789 A ,B | 04-06-1997 |
| | | | JP | 2820930 B2 | 05-11-1998 |
| | | | JP | 9199687 A | 31-07-1997 |
| | | | TW | 454294 B | 11-09-2001 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000